

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 8 5 6 1 3
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 8 5 6 1 3

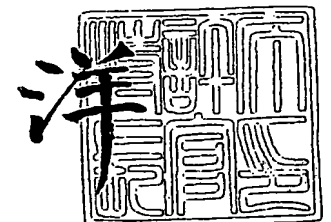
出 願 人
Applicant(s):

日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PHKA-16335
【提出日】 平成16年 6月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 73/22
G03F 7/038
H01L 21/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総
合研究所内
【氏名】 服部 孝司

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総
合研究所内
【氏名】 村上 泰治

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総
合研究所内
【氏名】 松谷 寛

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成デュポンマイクロ
システムズ株式会社 山崎開発センタ内
【氏名】 大江 匡之

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成デュポンマイクロ
システムズ株式会社 山崎開発センタ内
【氏名】 中野 一

【特許出願人】
【識別番号】 398008295
【氏名又は名称】 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-139149
【出願日】 平成16年 5月 7日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

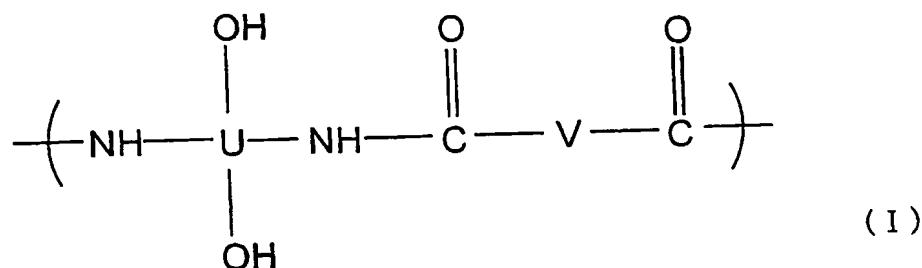
【請求項 1】

(a) ポリオキサゾール前駆体の構造を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドと、
(b) o-キノンジアジド化合物と、(c) 加熱により酸を発生する熱潜在酸発生剤とを
含むポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (a) 成分が、下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、U は 4 価の有機基を示し、V は 2 価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドである請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (c) 成分が、強酸と塩基から形成された塩である請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (c) 成分の分解開始温度が、150℃以上250℃以下である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (c) 成分が、トルエンスルホン酸塩であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (c) 成分が、ヨードニウム塩であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

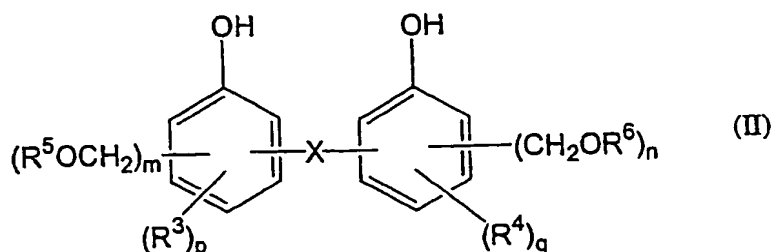
【請求項 7】

さらに、(d) フェノール性水酸基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (d) 成分が、下記一般式 (II)

【化 2】

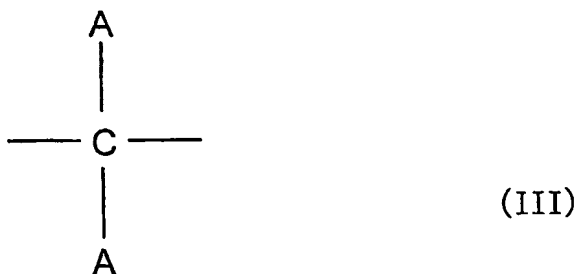


(式中、X は単結合又は 2 価の有機基を示し、R³～R⁶ は各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、m 及び n は各々独立に 1～3 の整数であり、p 及び q は各々独立に 0～4 の整数である) で表される化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

上記一般式 (I I) 中、X で表される基が、下記一般式 (I I I)

【化 3】



(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を示し、酸素原子、フッ素原子を含んでも良い) で表される基であることを特徴とする請求項8に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記 (a) 成分、(b) 成分、および (c) 成分間の配合割合が、前記 (a) 成分 100 重量部に対して、前記 (b) 成分 5～100 重量部、前記 (c) 成分 0.1～30 重量部であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

前記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、および (d) 成分間の配合割合が、前記 (a) 成分 100 重量部に対して、前記 (b) 成分 5～100 重量部、前記 (c) 成分 0.1～30 重量部、前記 (d) 成分 1～30 重量部配合であることを特徴とする請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程と、前記乾燥により得られた感光性樹脂膜を所定のパターンに露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂膜を加熱する工程と、前記加熱後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程とを含むパターンの製造方法。

【請求項 13】

前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程において、その加熱処理温度が 280℃以下であることを特徴とする請求項 12 に記載のパターン製造方法。

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の製造方法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層及び／または表面保護膜層として設けられていることを特徴とする電子部品。

【請求項 15】

MRAMである請求項 14 に記載の電子部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造方法及び電子部品

【技術分野】

。【0001】

本発明は感光性を有するポリオキサゾール前駆体を含有する耐熱性ポジ型感光性樹脂組成物、該組成物を用いたパターンの製造方法及び電子部品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には優れた耐熱性と電気特性、機械特性等を併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。しかし近年半導体素子の高集積化、大型化が進む中、封止樹脂パッケージの薄型化小型化の要求がありLOC（リード・オン・チップ）や半田リフローによる表面実装などの方式が取られてきており、これまで以上に機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。

【0003】

一方、ポリイミド樹脂自身に感光特性を付与した感光性ポリイミドが用いられてきているが、これを用いるとパターン作成工程が簡略化でき、煩雑な製造工程の短縮が行えるという特徴を有する。従来の感光性ポリイミドまたはその前駆体を用いてなる耐熱性フォトレジストや、その用途については良く知られている。ネガ型では、ポリイミド前駆体にエステル結合またはイオン結合を介してメタクリロイル基を導入する方法（例えば、特許文献1～4参照）、光重合性オレフィンを含む可溶性ポリイミド（例えば、特許文献5～10参照）、ベンゾフェノン骨格を有し、かつ窒素原子が結合する芳香環のオルソ位にアルキル基を有する自己増感型ポリイミド（例えば、特許文献11、12参照）などがある。

【0004】

上記のネガ型では、現像の際にN-メチルピロリドン等の有機溶剤を必要とするため、最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂の提案がなされている。ポジ型ではポリイミド前駆体にエステル結合を介してo-ニトロベンジル基を導入する方法（例えば、非特許文献1参照）、可溶性ヒドロキシリミドまたはポリオキサゾール前駆体にナフトキノンジアジド化合物を混合する方法（例えば、特許文献13、14参照）、可溶性ポリイミドにエステル結合を介してナフトキノンジアジドを導入する方法（例えば、非特許文献2参照）、ポリイミド前駆体にナフトキノンジアジドを混合するもの（例えば、特許文献15参照）などがある。

【0005】

しかしながら、上記のネガ型ではその機能上、解像度に問題があったり、用途によっては製造時の歩留まり低下を招いたりするなどの問題がある。また、上記のものでは用いるポリマーの構造が限定されるために、最終的に得られる被膜の物性が限定されてしまい多目的用途には不向きなものである。一方、ポジ型においても上記のように感光剤の吸収波長に伴う問題から感度や解像度が低かったり、構造が限定されたりして、同様の問題を有する。

【0006】

また、ポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾナフトキノン化合物を混合したもの（例えば、特許文献16参照）や、ポリアミド酸にエステル結合を介してフェノール部位を導入したもの（例えば、特許文献17参照）などカルボン酸の代わりにフェノール性水酸基を導入したものがあるが、これらのものは現像性が不十分であり未露光部の膜減りや樹脂の基材からの剥離が起こる。

【0007】

また、こうした現像性や接着の改良を目的に、シロキサン部位をポリマー骨格中に有するポリアミド酸を混合したもの（例えば、特許文献18、19参照）が提案されているが、前述のごとくポリアミド酸を用いるため保存安定性が悪化する。加えて保存安定性や接着の改良を目的に、アミン末端基を重合性基で封止したもの（例えば、特許文献20～2

2 参照) も提案されているが、これらのものは、酸発生剤として芳香環を多数含むジアゾキノン化合物を用いるため、感度が低く、ジアゾキノン化合物の添加量を増やす必要から、熱硬化後の機械物性を著しく低下させると言う問題があり、実用レベルの材料とは言い難いものである。

【0008】

前記ジアゾキノン化合物の問題点の改良を目的に種々の化学増幅システムを適用したのも提案されている。化学増幅型のポリイミド (例えば、特許文献 23 参照)、化学増幅型のポリイミドあるいはポリベンゾオキサゾール前駆体 (例えば、特許文献 24 ~ 30 参照) が挙げられるが、これらは高感度のものは低分子量が招く膜特性の低下が、膜特性に優れるものは高分子量が招く溶解性不十分による感度の低下が見られ、いずれも実用レベルの材料とは言い難いものである。従って、いずれも未だ実用化レベルで十分なものはないのが実状である。

【0009】

- 【特許文献 1】 特開昭 49-11541 号公報
- 【特許文献 2】 特開昭 50-40922 号公報
- 【特許文献 3】 特開昭 54-14579 号公報
- 【特許文献 4】 特開昭 56-38038 号公報等
- 【特許文献 5】 特開昭 59-108031 号公報
- 【特許文献 6】 特開昭 59-220730 号公報
- 【特許文献 7】 特開昭 59-232122 号公報
- 【特許文献 8】 特開昭 60-6729 号公報
- 【特許文献 9】 特開昭 60-72925 号公報
- 【特許文献 10】 特開昭 61-57620 号公報等
- 【特許文献 11】 特開昭 59-219330 号公報
- 【特許文献 12】 特開昭 231533 号公報
- 【特許文献 13】 特公昭 64-60630 号公報
- 【特許文献 14】 米国特許 4395482 号明細書
- 【特許文献 15】 特開昭 52-13315 号公報
- 【特許文献 16】 特開平 1-46862 号公報
- 【特許文献 17】 特開平 10-307393 号公報
- 【特許文献 18】 特開平 4-31861 号公報
- 【特許文献 19】 特開平 4-46345 号公報
- 【特許文献 20】 特開平 5-197153 号公報
- 【特許文献 21】 特開平 9-183846 号公報
- 【特許文献 22】 特開 2001-183835 号公報
- 【特許文献 23】 特開平 3-763 号公報
- 【特許文献 24】 特開平 7-219228 号公報
- 【特許文献 25】 特開平 10-186664 号公報
- 【特許文献 26】 特開平 11-202489 号公報
- 【特許文献 27】 特開 2000-56559 号公報
- 【特許文献 28】 特開 2001-194791 号公報
- 【特許文献 29】 特表 2002-526793 号公報
- 【特許文献 30】 米国特許 6143467 号明細書
- 【非特許文献 1】 J. Macromol. Sci. Chem., A24, 10, 1407, 1987
- 【非特許文献 2】 Macromolecules, 23, 1990

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

感光性ポリイミドあるいは感光性ポリベンゾオキサゾールは、パターン形成後に、通常

、350℃前後の高温で硬化を行う。これに対して、最近、登場してきた次世代メモリーとして有望なMRAM (Magnet Resistive RAM: 不揮発性磁気抵抗メモリー) は高温プロセスに弱く、低温プロセスが望まれている。したがって、バッファコート (表面保護膜) 材でも、従来の350℃前後というような高温でなく、約280℃の以下の低温で硬化ができ、さらには硬化後の膜の物性が、高温で硬化したものと遜色ない性能が得られるバッファコート材が不可欠となってきた。

【0011】

そこで、本発明はアルカリ現像可能な感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体に関して、特定の添加剤を用いることにより、低温での硬化プロセスによっても高温での硬化膜の物性と差がないような耐熱性に富んだポジ型の感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、前記組成物の使用により、アルカリ水溶液で現像可能であり、感度、解像度に優れ、280℃以下の低温硬化プロセスによって耐熱性に優れた、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造方法を提供するものである。

【0012】

また、本発明は、良好な形状と特性のパターンを有し、さらには低温プロセスで硬化できることにより、デバイスへのダメージが避けられ、信頼性の高い電子部品を歩留まり良く提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

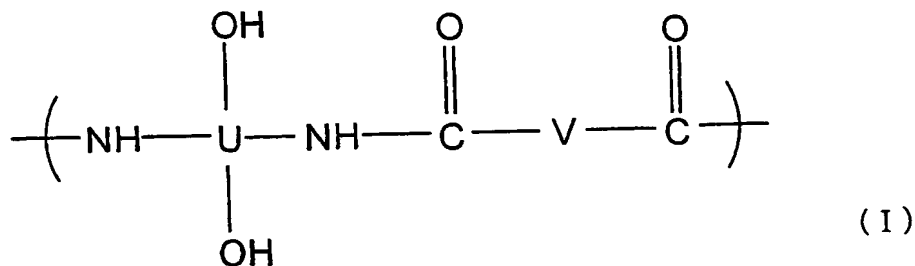
本発明は、次のものに関する。

[1] (a) ポリオキサゾール前駆体の構造を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドと、(b) o-キノンジアジド化合物と、(c) 加熱により酸を発生する熱潜在酸発生剤とを含むポジ型感光性樹脂組成物。

[2] 前記 (a) 成分が、下記一般式 (I)

【0014】

【化1】



【0015】

(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドである上記 [1] に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[3] 前記 (c) 成分が、強酸と塩基から形成された塩である上記 [1] または [2] に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[4] 前記 (c) 成分の分解開始温度が、150℃以上250℃以下である上記 [1] ~ [3] のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[5] 前記 (c) 成分が、トルエンスルホン酸塩であることを特徴とする上記 [1] ~ [4] のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

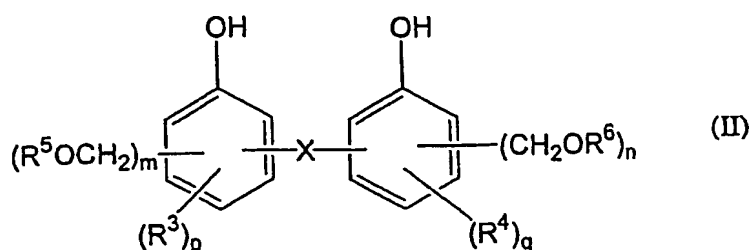
[6] 前記 (c) 成分が、ヨードニウム塩であることを特徴とする上記 [1] ~ [5] のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[7] さらに、(d) フェノール性水酸基を有する化合物を含むことを特徴とする上記 [1] ~ [6] のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[8] 前記 (d) 成分が、下記一般式 (II)

【0016】

【化2】



【0017】

(式中、Xは単結合又は2価の有機基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、m及びnは各々独立に1～3の整数であり、p及びqは各々独立に0～4の整数である)で表される化合物であることを特徴とする上記【7】に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【9】上記一般式(II)中、Xで表される基が、下記一般式(III)

【0018】

【化3】



【0019】

(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を示し、酸素原子、フッ素原子を含んでも良い)で表される基であることを特徴とする上記【8】に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【10】前記(a)成分、(b)成分、および(c)成分間の配合割合が、前記(a)成分100重量部に対して、前記(b)成分5～100重量部、前記(c)成分0.1～30重量部であることを特徴とする上記【1】～【9】のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【11】前記(a)成分、(b)成分、(c)成分、および(d)成分間の配合割合が、前記(a)成分100重量部に対して、前記(b)成分5～100重量部、前記(c)成分0.1～30重量部、前記(d)成分1～30重量部配合であることを特徴とする上記【7】～【10】のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【12】上記【1】～【11】のいずれか1つに記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程と、前記乾燥により得られた感光性樹脂膜を所定のパターンに露光する工程と、前記露光後の感光性樹脂膜を加熱する工程と、前記加熱後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程と、前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程とを含むパターンの製造方法。

【13】前記現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程において、その加熱処理温度が280℃以下であることを特徴とする上記【12】に記載のパターン製造方法。

【14】上記【12】または【13】に記載の製造方法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層及び/または表面保護膜層として設けられていることを特徴とする電子部品。

【15】MRAMである【14】に記載の電子部品。

【発明の効果】

【0020】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感光性樹脂膜を露光、現像後に加熱処理する工程において、熱潜在酸発生剤から発生した酸が、ポリベンゾオキサゾール前駆体のフェノール性水酸基含有ポリアミド構造が脱水反応を起こして環化する際の触媒として、働く。したがって、より低温で効率的に環化反応や硬化反応が起きる。用いる熱潜在酸発生剤として、適当なものを選ぶことにより、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差（溶解コントラスト）には悪影響を及ぼさず、感度、解像度に優れる。また本発明のパターンの製造方法によれば、前記組成物の使用により、感度、解像度、接着性に優れ、さらに低温硬化プロセスでも耐熱性に優れ、吸水率の低い、良好な形状のパターンが得られる。

【0021】

また、本発明の電子部品は、良好な形状と接着性、耐熱性に優れたパターンを有し、さらには低温プロセスで硬化できることにより、デバイスへのダメージが避けられ、信頼性の高いものである。またデバイスへのダメージが少ないことから、歩留まりも高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明においては、(a) 成分として、ポリオキサゾール前駆体の構造を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドを使用する。ポリオキサゾール前駆体の構造をもち、アルカリ水溶液可溶性であれば特に制限はなく、例えば、ポリオキサゾール前駆体ではないポリアミドの構造、ポリベンゾオキサゾールの構造、ポリイミドやポリイミド前駆体（ポリアミド酸やポリアミド酸エステル）の構造を、ポリオキサゾール前駆体の構造と共に有していても良い。

【0023】

このようなポリアミドとしては、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するアルカリ水溶液可溶性のフェノール性水酸基含有ポリアミドが好ましいものとして挙げられ、これは一般にポリオキサゾール、好ましくはポリベンゾオキサゾールの前駆体として機能する。なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。ポリオキサゾール前駆体の構造、例えば、一般式 (I) で表されるヒドロキシ基を含有するアミドユニットは、最終的には硬化時の脱水閉環により、耐熱性、機械特性、電気特性に優れるオキサゾール体に変換される。

【0024】

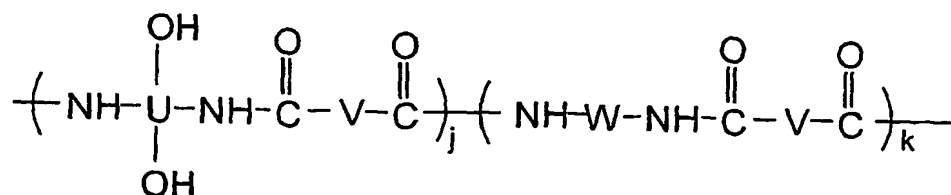
本発明で用いるポリアミドは、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するものが好ましいが、そのポリアミドのアルカリ水溶液に対する可溶性は、U に結合する OH 基（一般にはフェノール性水酸基）に由来するため、前記 OH 基を含有するアミドユニットが、ある割合以上含まれていることが好ましい。

【0025】

即ち、下記一般式 (IV)

【0026】

【化 4】



(IV)

【0027】

(式中、Uは4価の有機基を示し、VとWは2価の有機基を示す。jとkは、モル分率を示し、jとkの和は100モル%であり、jが60～100モル%、kが40～0モル%である)で表されるポリアミドであることが好ましい。ここで、式中のjとkのモル分率は、j=80～100モル%、k=20～0モル%であることがより好ましい。

【0028】

(a) 成分の分子量は、重量平均分子量で3,000～200,000が好ましく、5,000～100,000がより好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線より換算して得た値である。

【0029】

本発明におけるポリアミドの製造方法に特に制限はなく、例えば前記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリアミドは、一般的にジカルボン酸誘導体とヒドロキシ基含有ジアミン類とから合成できる。具体的には、ジカルボン酸誘導体をジハライド誘導体に変換後、前記ジアミン類との反応を行うことにより合成できる。ジハライド誘導体としては、ジクロリド誘導体が好ましい。

【0030】

ジクロリド誘導体は、ジカルボン酸誘導体にハロゲン化剤を作用させて合成することができる。ハロゲン化剤としては通常のカルボン酸の酸クロ化反応に使用される、塩化チオニル、塩化ホスホリル、オキシ塩化リン、五塩化リン等が使用できる。

【0031】

ジクロリド誘導体を合成する方法としては、ジカルボン酸誘導体と上記ハロゲン化剤を溶媒中で反応させるか、過剰のハロゲン化剤中で反応を行った後、過剰分を留去する方法で合成できる。反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン等が使用できる。

【0032】

これらのハロゲン化剤の使用量は、溶媒中で反応させる場合は、ジカルボン酸誘導体に対して、1.5～3.0モルが好ましく、1.7～2.5モルがより好ましく、ハロゲン化剤中で反応させる場合は、4.0～50モルが好ましく、5.0～20モルがより好ましい。反応温度は、-10～70℃が好ましく、0～20℃がより好ましい。

【0033】

ジクロリド誘導体とジアミン類との反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用される。また、有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。反応温度は、-10～30℃が好ましく、0～20℃がより好ましい。

【0034】

ここで、一般式(I)において、Uで表される4価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成するジヒドロキシジアミン由来の残基であり、4価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6～40のものが好ましく、炭素原子数6～40の4価の芳香族基がより好ましい。4価の芳香族基としては、4個の結合部位がいずれも芳香環上に存在し、2個のヒドロキシ基がそれぞれアミンのオルト位に位置した構造を有するジアミンの残基が好ましい。

【0035】

このようなジアミン類としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロ

キシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0036】

また、前記ポリアミドの式において、Wで表される2価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、ジアミン由来（但し前記Uを形成するジヒドロキシジアミン以外）の残基であり、2価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数としては4~40のものが好ましく、炭素原子数4~40の2価の芳香族基がより好ましい。

【0037】

このようなジアミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物、その他にもシリコン基の入ったジアミンとして、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C及びX-22-161E（商品名、いずれも信越化学工業株式会社製）等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いる。

【0038】

また、一般式(I)において、Vで表される2価の有機基とは、ジアミンと反応してポリアミド構造を形成する、ジカルボン酸由来の残基であり、2価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6~40のものが好ましく、炭素原子数6~40の2価の芳香族基がより好ましい。2価の芳香族基としては、2個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

【0039】

このようなジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物を、単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0040】

本発明に使用される(b)成分であるo-キノンジアジド化合物は、感光剤であり、光の照射によりカルボン酸を発生し、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。そのようなo-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

【0041】

前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒ

ドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

【0042】

アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

【0043】

o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び／又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5～1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は、0.95/1～1/0.95の範囲である。好ましい反応温度は0～40℃、好ましい反応時間は1～10時間とされる。

【0044】

反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。

【0045】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、(b)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5～100重量部が好ましく、8～40重量部がより好ましい。

【0046】

本発明において、使用される(c)成分は、加熱により酸を発生する熱潜在酸発生剤である。本発明の熱潜在酸発生剤は、熱分解開始温度が50℃～270℃であるものが望ましい。具体的には、熱重量分析(TG)で測定される1%重量減少温度が50℃～270℃、あるいは5%重量減少温度が60℃～300℃であるものが望ましい。さらには、熱分解開始温度が140℃～250℃であるものがプリベーク時の際に酸が発生せず、感光特性等に悪影響を与える可能性がないのでより好ましい。具体的には、熱重量分析(TG)で測定される1%重量減少温度が140℃～250℃、あるいは5%重量減少温度が170℃～265℃であるものが望ましい。

【0047】

前記熱潜在酸発生剤から発生する酸としては、強酸が好ましく、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸のようなアリールスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸のようなパーフルオロアルキルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸が望ましい。これらの酸は、ポリベンゾオキサゾール前駆体のフェノール性水酸基含有ポリアミド構造が脱水反応を起こして環化する際の触媒として効率的

に働く。これに対して、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸や硝酸が出るような酸発生剤では、発生した酸の酸性度が弱く、さらに加熱で揮発し易いこともあって、ポリベンゾオキサゾール前駆体の環化脱水反応には殆ど関与しないと考えられ、本発明の十分な効果が得られにくい。

【0048】

これらの酸は熱潜在酸発生剤として、オニウム塩として塩の形やイミドスルホナートのような共有結合の形で本発明のポジ型感光性樹脂組成物に添加される。

【0049】

具体的には、オニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩のようなジアリールヨードニウム塩、ジ(ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ヨードニウム塩のようなジ(アルキルアリール)ヨードニウム塩、トリメチルスルホニウム塩のようなトリアルキルスルホニウム塩、ジメチルスルホニウム塩のようなジアルキルモノアリールスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩のようなジアリールモノアルキルヨードニウム塩が望ましい。これらは、分解開始温度が150℃～250℃の範囲にあり、280℃以下でのポリベンゾオキサゾール前駆体の環化脱水反応に際して効率的に分解する。これに対してトリフェニルスルホニウム塩は、本発明の熱潜在酸発生剤としては望ましくない。トリフェニルスルホニウム塩は熱安定性が高く、一般に分解温度が300℃を超えている。したがって、280℃以下でのポリベンゾオキサゾール前駆体の環化脱水反応に際しては分解が起きないので、環化脱水の触媒としては十分に働かないと考えられる。

【0050】

以上のことから、オニウム塩としての熱潜在酸発生剤としては、アリールスルホン酸、カンファースルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸またはアルキルスルホン酸の、ジアリールヨードニウム塩、ジ(アルキルアリール)ヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、ジアルキルモノアリールスルホニウム塩またはジアリールモノアルキルヨードニウム塩であることが好ましく、より具体的には、パラトルエンスルホン酸のジ(ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ヨードニウム塩(1%重量減少温度180℃、5%重量減少温度185℃)、トリフルオロメタンスルホン酸のジ(ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ヨードニウム塩(1%重量減少温度151℃、5%重量減少温度173℃)、トリフルオロメタンスルホン酸のトリメチルスルホニウム塩(1%重量減少温度255℃、5%重量減少温度278℃)、トリフルオロメタンスルホン酸のジメチルフェニルスルホニウム塩(1%重量減少温度186℃、5%重量減少温度214℃)、トリフルオロメタンスルホン酸のジフェニルメチルスルホニウム塩(1%重量減少温度154℃、5%重量減少温度179℃)、ノナフルオロブタンスルホン酸のジ(ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ヨードニウム塩、カンファースルホン酸のジフェニルヨードニウム塩、エタンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩、ベンゼンスルホン酸のジメチルフェニルスルホニウム塩、トルエンスルホン酸のジフェニルメチルスルホニウム塩等を好ましいものとして挙げるができる。

【0051】

また、イミドスルホナートとしては、ナフトイルイミドスルホナートが望ましい。これに対して、フタルイミドスルホナートでは、熱安定性が悪いために、硬化反応よりも前に酸が出て、保存安定性等を劣化させるので望ましくない。ナフトイルイミドスルホナートの具体例としては1, 8-ナフトイルイミドトリフルオロメチルスルホナート(1%重量減少温度189℃、5%重量減少温度227℃)、2, 3-ナフトイルイミドトリフルオロメチルスルホナート(1%重量減少温度185℃、5%重量減少温度216℃)などを好ましいものとして挙げるができる。

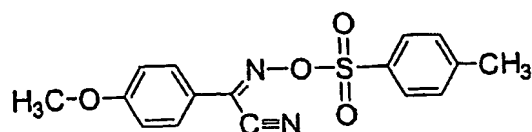
【0052】

また、前記(c)成分として、下記、化学式に示すように、 $R^1R^2C=N-O-SO_2-R$ の構造を持つ化合物(1%重量減少温度204℃、5%重量減少温度235℃)を用いることもできる。ここで、Rとしては、p-メチルフェニル基、フェニル基等のアリール基、メチル基、エチル基、イソプロピル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基等のパーフルオロアルキル基などが挙げられる。また、 R^1 としては

、シアノ基、 R^2 としては、メトキシフェニル基、フェニル基等が挙げられる。

【0053】

【化5】

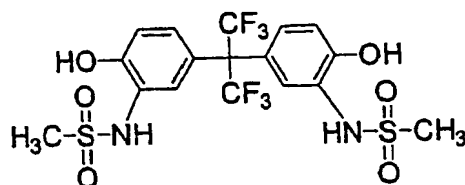


【0054】

また、前記(c)成分として、下記、化学式に示すように、アミド構造 $-HN-SO_2-$ R をもつ化合物(1%重量減少温度104℃、5%重量減少温度270℃)を用いることもできる。ここで R としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メチルフェニル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル等のパーフルオロアルキル基などが挙げられる。また、 $-HN-SO_2-R$ の結合する基としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンや2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられる。

【0055】

【化6】



【0056】

また、本発明で用いる(c)成分としては、オニウム塩以外の強酸と塩基から形成された塩を用いることもできる。前記、強酸としては、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸のようなアリールスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸のようなパーフルオロアルキルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸が望ましい。塩基としては、ピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンのようなアルキルピリジン、2-クロロ-N-メチルピリジンのようなN-アルキルピリジン、ハロゲン化-N-アルキルピリジン等が望ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸のピリジン塩(1%重量減少温度147℃、5%重量減少温度190℃)、p-トルエンスルホン酸のL-アスパラギン酸ジベンジルエステル塩(1%重量減少温度202℃、5%重量減少温度218℃)や、p-トルエンスルホン酸の2, 4, 6-トリメチルピリジン塩、p-トルエンスルホン酸の1, 4-ジメチルピリジン塩などが好ましいものとして挙げられる。これらも280℃以下でのポリベンゾオキサゾール前駆体の環化脱水反応に際して分解し、触媒として働く。

【0057】

(c)成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して0.1~30重量部が好ましく、0.2~20重量部がより好ましく、0.5~10重量部がさらに好ましい。

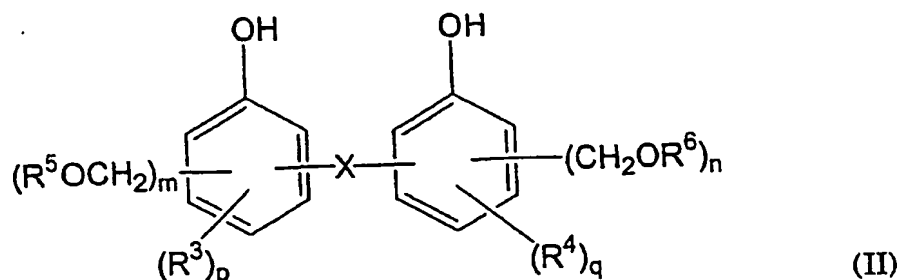
【0058】

本発明に使用される(d)成分であるフェノール性水酸基を有する化合物は、これを加えることで、アルカリ水溶液で現像する際に露光部の溶解速度が増加し感度が上がり、また、パターン形成後の膜の硬化時に、膜の溶融を防ぐことができる。本発明に使用することのできるフェノール性水酸基を有する化合物に特に制限はないが、分子量が大きくなると露光部の溶解促進効果が小さくなるので、一般に分子量が1,500以下の化合物が好ましい。中でも下記一般式(II)に挙げられるものが、露光部の溶解促進効果と膜の硬

化時の熔融を防止する効果のバランスに優れ特に好ましい。

【0059】

【化7】



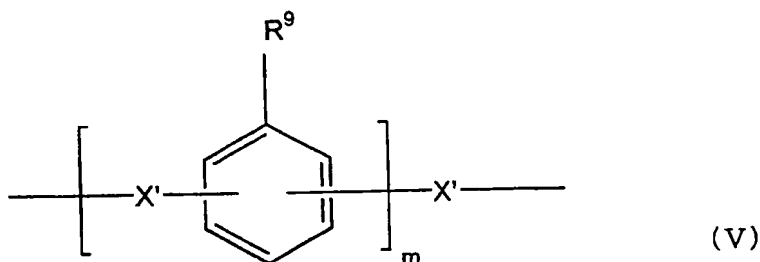
(式中、Xは単結合又は2価の有機基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、m及びnは各々独立に1～3の整数であり、p及びqは各々独立に0～4の整数である)

【0060】

上記一般式 (I I) において、Xで示される2価の基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数が1～10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2～10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6～30のアリーレン基、これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等が挙げられ、また下記一般式 (V)

【0061】

【化8】



【0062】

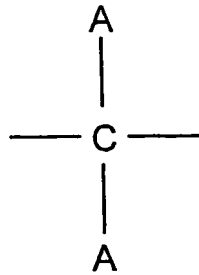
(式中、個々のX'は、各々独立に、単結合、アルキレン基 (例えば炭素原子数が1～10のもの)、アルキリデン基 (例えば炭素数が2～10のもの)、それらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、 R^9 は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はハロアルキル基であり、複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、mは1～10である) で示される2価の有機基が好ましいものとして挙げられる。

【0063】

上記一般式 (I I) の中で、Xで表される基が、下記一般式 (I I I)

【0064】

【化9】



(III)

【0065】

(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を示し、酸素原子、フッ素原子を含んでも良い)であるものはその効果が高くさらに好ましいものとして挙げられる。

【0066】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、(d)成分の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して1～30重量部が好ましく、3～25重量部がより好ましい。

【0067】

本発明において、通常使用される溶剤としては、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、n-ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート、3-メチルメトキシプロピオネート、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン等が挙げられる。

【0068】

これらの溶剤は単独で又は2種以上併用して用いることができる。また、使用する溶剤の量は特に制限はないが、一般に組成物中溶剤の割合が20～90重量%となるように調整される。

【0069】

本発明においては、さらに(a)成分のアルカリ水溶液に対する溶解性を阻害する化合物を含有させることができる。具体的には、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムプロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨダイト等である。

【0070】

これらは、発生する酸が揮発し易いこともあり、ポリベンゾオキサゾール前駆体の環化脱水反応には関与しない。しかし、効果的に溶解阻害を起こし、残膜厚や現像時間をコントロールするのに役立つ。上記成分の配合量は、感度と現像時間の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して0.01～15重量部が好ましく、0.01～10重量部がより好ましく、0.05～3重量部がさらに好ましい。

【0071】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、硬化膜の基板との接着性を高めるために、有機シラン化合物、アルミキレート化合物等を含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、メチルフェニルシランジオール、エチルフェニルシランジオール、n-プロピルフェニルシランジオール、イソプロピルフェニルシランジオール、n-ブチルシフェニルシランジオール、イソブチルフェニルシランジオール、tert-ブチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、エチルメチルフェニルシラノール、n-プロピルメチルフェニル

ルシラノール、イソプロピルメチルフェニルシラノール、*n*-ブチルメチルフェニルシラノール、イソブチルメチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルメチルフェニルシラノール、エチル*n*-プロピルフェニルシラノール、エチルイソプロピルフェニルシラノール、*n*-ブチルエチルフェニルシラノール、イソブチルエチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルエチルフェニルシラノール、メチルジフェニルシラノール、エチルジフェニルシラノール、*n*-プロピルジフェニルシラノール、イソプロピルジフェニルシラノール、*n*-ブチルジフェニルシラノール、イソブチルジフェニルシラノール、*tert*-ブチルジフェニルシラノール、フェニルシラントリオール、1, 4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(メチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(エチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(プロピルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ブチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジエチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジプロピルヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジブチルヒドロキシシリル)ベンゼン等が挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。これらの密着性付与剤を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

【0072】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、塗布性、例えばストリーション(膜厚のムラ)を防いだり、現像性を向上させたりするために、適当な界面活性剤あるいはレベリング剤を添加することができる。このような界面活性剤あるいはレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等があり、市販品としては、メガファックスF171、F173、R-08(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム株式会社商品名)、オルガノシロキサンポリマーKP341、KBM303、KBM403、KBM803(信越化学工業株式会社製商品名)等が挙げられる。

【0073】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、支持基板上に塗布し乾燥する工程、所定のパターンに露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を経て、ポリオキサゾールのパターンとすることができる。支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えばTiO₂、SiO₂等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、この感光性樹脂組成物をスピンナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥する。

【0074】

次いで、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性樹脂組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。現像工程では、露光部を現像液で除去することによりパターンが得られる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1~10重量%とされることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部の範囲で配合することができる。

【0075】

次いで、加熱処理工程では、得られたパターンに好ましくは150~280℃の加熱処理をすることにより、オキサゾール環や他の官能基を有する耐熱性のポリオキサゾールのパターンになる。加熱処理工程はより望ましくは、220~260℃である。また加熱処理は、窒素下で行う方が感光性樹脂組成物膜の酸化を防ぐことができるので望ましい。こ

の温度範囲では、環化脱水反応が効率的に起き、さらには基板やデバイスへのダメージが小さい。したがって、本発明のパターン形成方法を用いることによって、デバイスが歩留り良くできる。またプロセスの省エネルギー化につながる。

【0076】

また、本発明の加熱処理としては、通常の窒素置換されたオープンを用いる以外に、マイクロ波硬化装置や周波数可変マイクロ波硬化装置を用いることもできる。これらを用いることにより、基板やデバイスの温度は例えば250℃以下に保ったままで、感光性樹脂組成物膜のみを効果的に加熱することが可能である。

【0077】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

【0078】

本発明の半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。上から下に向かって、第1の工程から第5の工程へと一連の工程を表している。図1において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスピコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される(第1の工程)。

【0079】

次に、塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(第2の工程)。前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bが設けられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(第3の工程)。

【0080】

さらに、公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(第4の工程)。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0081】

次に、表面保護膜8が形成される。この図1の例では、この表面保護膜を前記感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成する。そして、その後、加熱して表面保護膜層(ポリベンゾオキサゾール膜)8とする(第5の工程)。この表面保護膜層(ポリベンゾオキサゾール膜)8は、導体層を外部からの応力、 α 線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。

【0082】

本発明では、従来は300℃以上を必要としていた上記ポリオキサゾール膜にする加熱工程において、280℃以下の低温の加熱を用いて硬化が可能である。280℃以下の硬化においても、本発明の感光性樹脂組成物は環化脱水反応が十分に起きることから、その膜物性(伸び、吸水率、重量減少温度、アウトガス等)が300℃以上で硬化したときに比べて遜色ないものとなる。したがって、プロセスが低温化できることから、デバイスの熱による欠陥を低減でき、信頼性に優れた半導体装置を高収率で得ることができる。

【0083】

なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【0084】

本発明の感光性樹脂組成物を使用して得られる表面保護膜や層間絶縁膜等を有する電子デバイスを有する電子部品としては、例えば、耐熱性の低いMRAMが好ましいものとして挙げられる。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、MRAMの表面保護膜用として好適である。

【実施例】

【0085】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0086】

実施例 1～14

合成例 1 ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸15.48g、N-メチルピロリドン90gを仕込み、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル12.64gを滴下し、30分間反応させて、4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン87.5gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン18.30gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン8.53gを添加し、温度を0～5℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を30分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(ポリベンゾオキサゾール前駆体)を得た(以下、ポリマーIとする)。ポリマーIのGPC法標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は14580、分散度は1.6であった。

【0087】

合成例 2

合成例1で使用した4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸の20mol%をシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸に置き換えた以外は合成例1と同様の条件にて合成を行った。得られたポリヒドロキシアミド(以下、ポリマーIIとする)の標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は18580、分散度は1.5であった。

【0088】

感光特性評価

前記ポリベンゾオキサゾール前駆体100重量部[(a)成分]に対し、感光剤である成分(b)、加熱により酸を発生する熱潜在酸発生剤(c)、フェノール性水酸基を有する化合物(d)、溶剤(e)を表1に示した所定量にて配合し、さらに接着助剤として尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液10重量部を配合した。この溶液を3μm孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0089】

【表 1】

表 1

	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分
実施例 1	ポリマー I	B1(10)	C1(2.5)	D1(10)	E1(160)
実施例 2	ポリマー I I	B1(11)	C2(2)	D1(10)	E1(160)
実施例 3	ポリマー I I	B1(10)	C3(3)	D1(10)	E1(160)
実施例 4	ポリマー I I	B2(10)	C4(2.5)	D2(10)	E1(160)
実施例 5	ポリマー I	B2(10)	C5(1.5)	D2(10)	E1(160)
実施例 6	ポリマー I	B2(10)	C6(1.5)	D2(10)	E1(160)
実施例 7	ポリマー I	B3(12)	C7(4)	D1(8)	E1(160)
実施例 8	ポリマー I	B3(11)	C8(2)	D1(8)	E1(160)
実施例 9	ポリマー I	B3(10)	C9(3)	D1(8)	E1(160)
実施例 10	ポリマー I	B1(11)	C10(2.5)	D2(10)	E1(160)
実施例 11	ポリマー I	B1(11)	C11(2.5)	D2(10)	E1(160)
実施例 12	ポリマー I	B1(11)	C12(2)	D2(10)	E2(160)
実施例 13	ポリマー I	B3(12)	C13(1.5)	D1(10)	E2(160)
実施例 14	ポリマー I	B3(12)	C14(8)	D1(10)	E2(160)

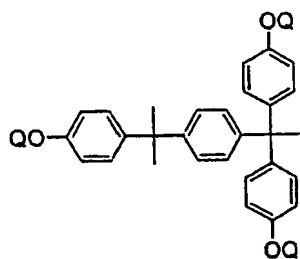
表中、() 内はポリマー 100 重量部に対する添加量を重量部で示した。

【0090】

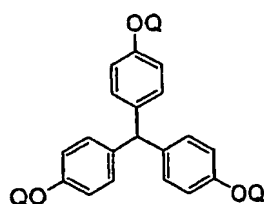
上記、表 1 中に示される (b) 成分、(c) 成分の化学式を下記に示す。

【0091】

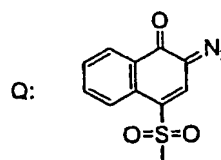
【化 10】



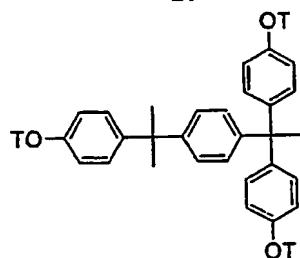
B1



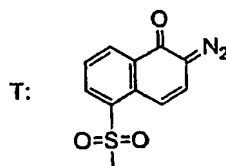
B2



Q:



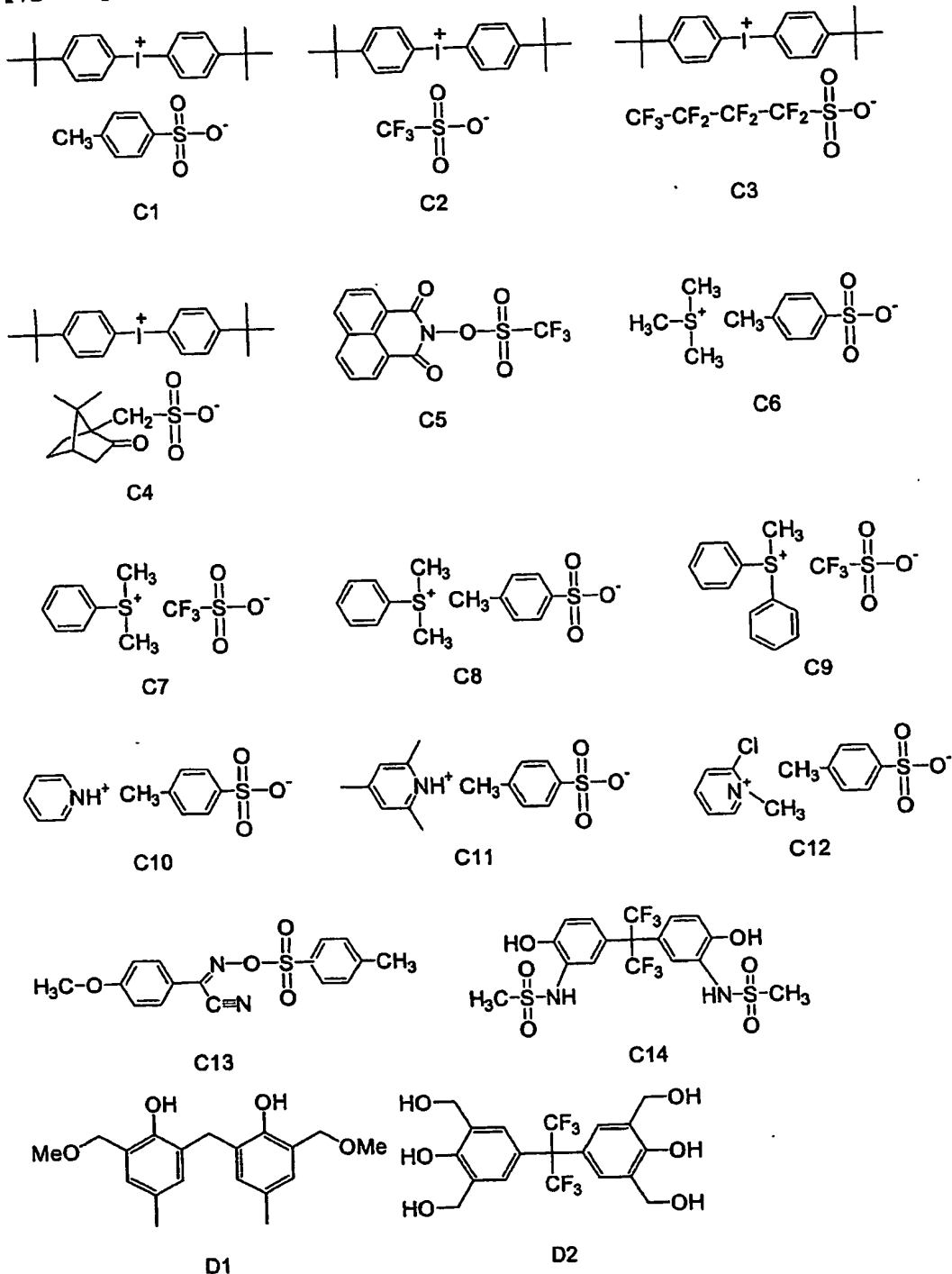
B3



T:

【0092】

【化 11】



【0093】

また、上記 (e) 成分である E1 とは、 γ -ブチロラクトン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=90/10 (重量部) であり、E2 とは、 γ -ブチロラクトン/N-メチル-2-ピロリドン=50/50 (重量部) である。

【0094】

前記溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120℃で3分間加熱し、膜厚11~13 μ mの塗膜を形成した。その後、i線ステッパー (キャノン製FPA-3000iW) を用いてマスクを介してi線 (365nm) での縮小投影露光を行った。露光後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%水溶液にて現像を行い、残膜厚が初期膜厚の70~90%程度となるように現像を行った。その後、水でリンスしパターン形成

に必要な最小露光量と解像度を求めた。結果を表2に記す。

【0095】

【表2】

表2

	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)	解像度 (μm)
実施例1	210	76	2
実施例2	250	77	2
実施例3	280	82	3
実施例4	260	80	3
実施例5	300	76	3
実施例6	200	78	2
実施例7	280	80	2
実施例8	290	81	2
実施例9	350	82	2
実施例10	210	76	2
実施例11	230	79	2
実施例12	280	80	3
実施例13	400	78	3
実施例14	290	76	3

【0096】

さらに、前記溶液をシリコンウエハ上にスピコートして、120℃で3分間加熱し、膜厚15μmの塗膜を形成した。その後、前記塗膜をイナートガスオープン中、窒素雰囲気下、150℃で30分加熱した後、さらに300℃で1時間あるいは250℃で1時間加熱して硬化膜を得た。次にフッ酸水溶液を用いて、この硬化膜を剥離し、水洗、乾燥した後、ガラス転移点(T_g)、吸水率、伸び(引っ張り試験機で測定)、5%重量減少温度といった膜物性を調べた。これらの結果を表3に示す。

【0097】

【表 3】

表 3

	硬化温度 (℃)	T _g (℃)	伸び (%)	吸水率 (%)	5%重量減少 温度(℃)
実施例 1	250	285	44	0.63	461
	300	299	46	0.60	483
実施例 2	250	275	43	0.91	454
	300	283	45	0.88	460
実施例 3	250	277	42	0.62	453
	300	285	44	0.59	459
実施例 4	250	274	39	0.63	451
	300	283	46	0.58	458
実施例 5	250	282	46	1.02	451
	300	298	48	0.97	471
実施例 6	250	284	20	1.10	450
	300	297	25	1.05	472
実施例 7	250	285	24	1.03	454
	300	296	26	0.99	473
実施例 8	250	284	23	0.98	452
	300	298	22	0.89	477
実施例 9	250	286	18	0.89	453
	300	297	23	0.88	477
実施例 10	250	286	23	0.81	460
	300	298	23	0.77	485
実施例 11	250	284	43	0.78	460
	300	297	46	0.75	484
実施例 12	250	283	20	1.01	457
	300	296	23	0.98	473
実施例 13	250	286	24	0.84	456
	300	295	26	0.78	480
実施例 14	250	284	25	1.05	458
	300	298	25	1.03	475

【0098】

以上のように、本発明の感光性樹脂組成物は高感度であり、高解像度でパターン形成が可能であった。また伸び、吸水率、表3に示したように250℃硬化においても、300℃で硬化時と遜色ない膜物性が得られた。5%重量減少温度に関しては、250℃で硬化したときの方が、若干低い値となったが、いずれもほぼ450℃以上で実用上問題ない値であった。さらに実施例10に関して、300℃1時間でホールドしたときのアウトガスを調べたところ、250℃硬化では1.3%であり、300℃硬化の際の0.95%に比べて、遜色ない値であった。

【0099】

比較例 1～6

実施例 1 と同様に合成例で合成したポリベンゾオキサゾール前駆体 100 重量部〔(a) 成分〕に対し、感光剤である成分 (b)、成分 (c)、フェノール性水酸基を有する化合物 (d)、溶剤 (e) を表 4 に示した所定量にて配合し、さらに接着助剤として尿素プロピルトリエトキシシランの 50% メタノール溶液 10 重量部を配合した。なおここでは、成分 (c) に関しては添加しないか、あるいは以下に示す C15～C19 を用いた。上記溶液を 3 μ m 孔のテフロン（登録商標）フィルタを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0100】

【表 4】

表 4

	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分
比較例 1	ポリマー I	B1(10)	なし	D2(10)	E1(160)
比較例 2	ポリマー I	B1(10)	C14(2.5)	D2(10)	E1(160)
比較例 3	ポリマー I	B1(10)	C15(3)	D2(10)	E1(160)
比較例 4	ポリマー I	B2(10)	C16(3)	D1(10)	E1(160)
比較例 5	ポリマー I	B2(10)	C17(3)	D1(10)	E1(160)
比較例 6	ポリマー I	B2(10)	C18(2)	D1(10)	E1(160)

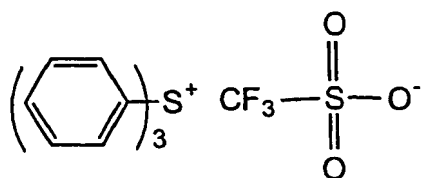
表中、() 内はポリマー 100 重量部に対する添加量を重量部で示した。

【0101】

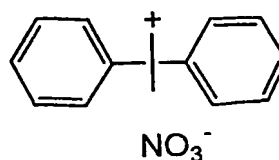
上記、表 4 中に示される (c) 成分の化学式を下記に示す。

【0102】

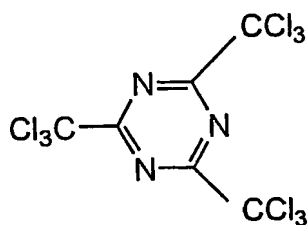
【化 12】



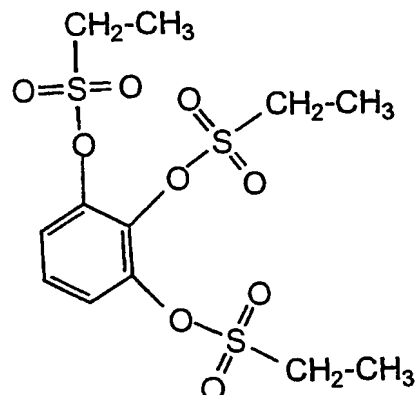
C15



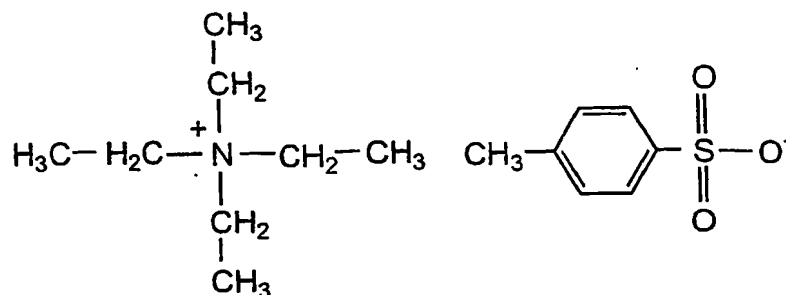
C16



C17



C18



C19

【0103】

前記溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120℃で3分間加熱し、膜厚11～13μmの塗膜を形成した。その後、i線ステッパー（キャノン製FPA-3000iW）を用いてマスクを介してi線（365nm）での縮小投影露光を行った。露光後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%水溶液にて現像を行い、残膜厚が初期膜厚の70～90%程度となるように現像を行った。その後、水でリンスしパターン形成に必要な最小露光量と解像度を求めた。結果を表5に記す。

【0104】

【表 5】

【表 5】

表 5

	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)	解像度/μm
比較例 1	200	79	2
比較例 2	250	80	2
比較例 3	210	77	2
比較例 4	280	73	3
比較例 5	290	72	3
比較例 6	290	72	3

【0105】

さらに、前記溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120℃で3分間加熱し、膜厚15μmの塗膜を形成した。その後、前記塗膜をイナートガスオープン中、窒素雰囲気下、150℃で30分加熱した後、さらに300℃で1時間あるいは250℃で1時間加熱して硬化膜を得た。次にフッ酸水溶液を用いて、この硬化膜を剥離し、水洗、乾燥した後、ガラス転移点(Tg)、吸水率、伸び、5%重量減少温度といった膜物性を調べた。これらの結果を表6に示す。

【0106】

【表 6】

表 6

	硬化温度 (°C)	Tg (°C)	伸び (%)	吸水率 (%)	5%重量減少温度 (°C)
比較例 1	250	277	40	1.56	439
	300	299	42	1.10	480
比較例 2	250	275	18	1.66	435
	300	298	20	1.24	475
比較例 3	250	278	39	1.57	440
	300	299	42	1.12	479
比較例 4	250	276	17	1.58	436
	300	298	19	1.34	478
比較例 5	250	275	20	1.56	437
	300	299	22	1.14	479
比較例 6	250	273	16	1.87	435
	300	293	18	1.55	475

【0107】

表6の膜物性が示すように、比較例の250℃の硬化では、環化脱水反応が完全に進行しないため、300℃硬化に比べて吸水率が大きく、その値も1.5%程度と高かった。また、5%重量減少温度も250℃での硬化の際に、450℃より低い値となった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

以上のように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感度、解像度、接着性に優れ、さ

らに低温硬化プロセスで用いても耐熱性に優れ、吸水率の低い、良好な形状のパターンが得られるため、電子部品、特に低温硬化が要求されるMRAMなどの製造に適している。

【図面の簡単な説明】

【0109】

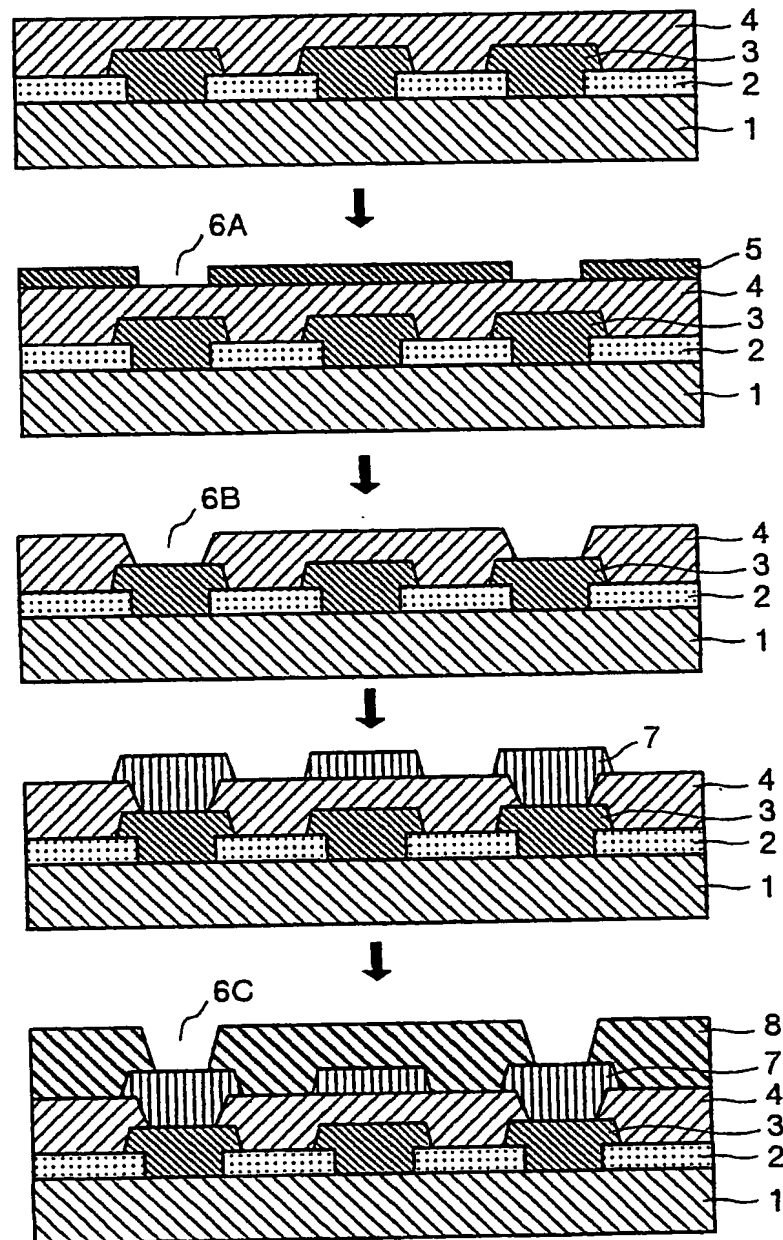
【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

【0110】

- 1 半導体基板
- 2 保護膜
- 3 第1導体層
- 4 層間絶縁膜層
- 5 感光樹脂層
- 6A、6B、6C 窓
- 7 第2導体層
- 8 表面保護膜層

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】感度、解像度、接着性に優れ、さらに280℃以下で行なわれる低温硬化プロセスで用いても耐熱性に優れ、吸水率の低い、良好な形状のパターンが得られるポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポジ型感光性樹脂組成物を、(a)ポリオキサゾール前駆体の構造を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミドと、(b) o-キノンジアジド化合物と、(c)加熱により酸を発生する熱潜在酸発生剤とを含んで構成する。さらに、(d)フェノール性水酸基を有する化合物や(e)溶剤を含んで構成してもよい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 8 5 6 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 8 0 0 8 2 9 5]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区小石川一丁目 4 番 1 号

氏 名

日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004350

International filing date: 11 March 2005 (11.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-185613
Filing date: 23 June 2004 (23.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.